



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 272 594  
A1

AS



## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

② Anmeldenummer: 87118639.1

③ Int. Cl.<sup>4</sup> C07D 471/04 , C07D 487/04 ,  
C07D 498/04 , C07D 513/04 ,  
A01N 43/90 , // (C07D471/04,  
235:00,221:00)

② Anmeldetag: 16.12.87

Claims for the following Contracting State: ES.

④ Priorität: 20.12.86 DE 3643748

⑤ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
29.06.88 Patentblatt 88/26

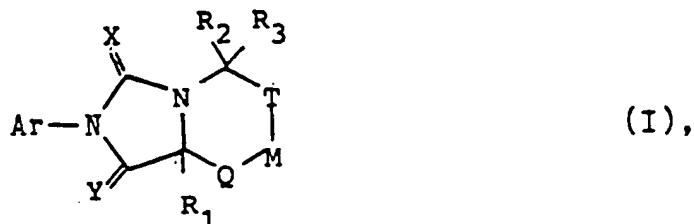
⑥ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑧ Erfinder: Liebl, Rainer, Dr.  
An der Weinleite 5b  
D-8901 Todtenweis(DE)  
Erfinder: Frey, Michael, Dr.  
Meraner Strasse 26a  
D-8902 Neusäss(DE)  
Erfinder: Mildenberger, Hilmar, Dr.  
Fasanenstrasse 24  
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)  
Erfinder: Bauer, Klaus, Dr.  
Doerner Strasse 53D  
D-6450 Hanau(DE)  
Erfinder: Bieringer, Hermann, Dr.  
Eichenweg 26  
D-6239 Eppstein/Taunus(DE)

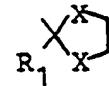
⑨ Bicyclische Imide, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Ihre Verwendung im Pflanzenschutz.

⑩ Verbindungen der Formel I oder deren Salze



EP 0 272 594 A1

worin Ar = einen gegebenenfalls substituierten Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, Chinolinyl-oder Isochinolinyl-Rest, R<sub>1</sub> = H, Alkyl oder (subst.) Phenyl; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = H, (subst.) Alkyl, (subst.) Phenyl, (subst.) Benzyl, Alkoxy, (subst.) Alkoxy carbonyl, Carboxy, -CONR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>, -CONR<sub>1</sub>-NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>, -C(R<sub>1</sub>)=N-NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>, einen Rest



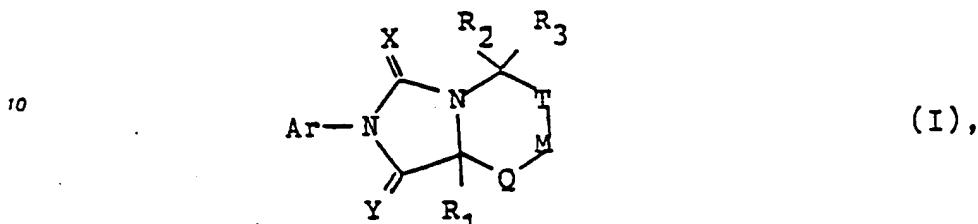
M = >CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, S, SO, SO<sub>2</sub>, O oder NR; Q = >CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, S oder O; T = >CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, S, SO, SO<sub>2</sub> oder O; X = O oder S; Y = O, S oder NH; Z = O, S oder NR; m = 1, 2, 3; n = 1 oder 2 bedeuten, mit der Maßgabe, daß wenn Y = O; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = H und Q, T = CH<sub>2</sub> bedeuten, M nicht CH<sub>2</sub>, S, SO oder SO<sub>2</sub> sein darf, besitzen vorteilhafte herbizide Eigenschaften und eignen sich insbesondere für den Einsatz in der Landwirtschaft.

## Bicyclische Imide, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung im Pflanzenschutz

Bicyclische Imide mit herbizider Wirksamkeit sind in EP-A 70 389, EP-A 104 532 und US-PS 4 179 276 beschrieben.

Es wurden nun überraschenderweise neue bicyclische Imide gefunden, die eine deutlich bessere herbizide Wirksamkeit bei hervorragender Selektivität aufweisen.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Verbindungen der Formel I oder deren Salze

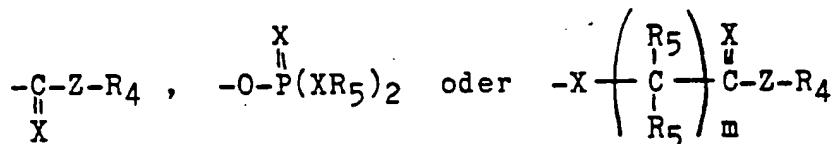


15

worin

Ar = Phenyl, Naphthyl, Pyridyl, Chinolinyl oder Isochinolinyl bedeuten, wobei diese Reste ein-bis vierfach, vorzugsweise ein-bis dreifach, durch gleiche oder verschiedene Reste der Gruppe Halogen, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl, Halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkoxy, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyloxy, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)Alkinyloxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, Halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, Halo(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)alkenyloxy, Halo(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)alkinyloxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylthio, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfinyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfonyl, NO<sub>2</sub>, -CN, -NHR<sub>1</sub>, Cyano(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, Phenoxy, Phenoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, Phenyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, wobei die sechs letztgenannten Reste im Phenylring bis zu dreifach durch Halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy carbonyl, -CN oder NO<sub>2</sub> substituiert sein können, oder ferner durch einen Rest der Formeln

25



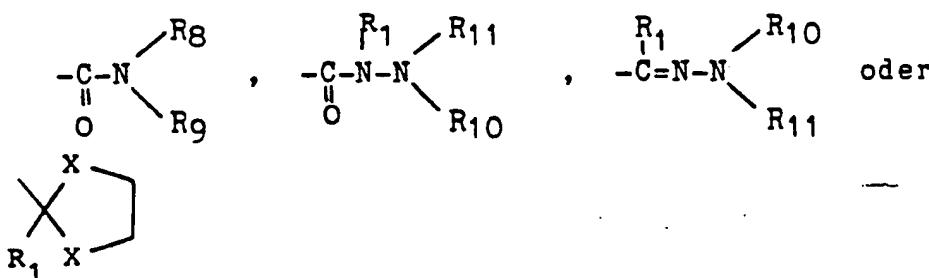
30

substituiert sein können:

R<sub>1</sub> Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl oder Phenyl, das bis zu zweifach durch Halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy, NO<sub>2</sub>, CN oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy carbonyl substituiert sein kann.

35 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, das durch Cyano, Hydroxy oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy substituiert sein kann, Phenyl oder Benzyl, die beide im Phenylring jeweils vorzugsweise bis zu 2-fach durch Halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy, NO<sub>2</sub> oder -CN substituiert sein können; (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy carbonyl, Halogen(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy carbonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy carbonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy carbonyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy carbonyl, Carboxy, oder einen Rest der Formeln

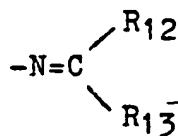
40



50 R<sub>4</sub> Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, das bis zu sechsfach durch Halogen und/oder bis zu zweifach durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy carbonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylthio, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfinyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylamino, -CN, Furyl, Tetrahydrofuryl, Benzofuryl, Phenyl, Phenoxy, Benzyloxy, wobei bei den sechs letztgenannten Resten jeweils der Phenylring oder der Heteroaromat bis zu dreifach durch Halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy substituiert sein kann, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl, Cyclohex-

nyl, ( $C_3$ - $C_6$ )Alkynyl, Phenyl, das bis zu dreifach substituiert sein kann durch Halogen, ( $C_1$ - $C_4$ )Alkyl, ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkoxy oder ( $C_1$ - $C_4$ )Alkoxycarbonyl; oder einen Rest der Formel

5



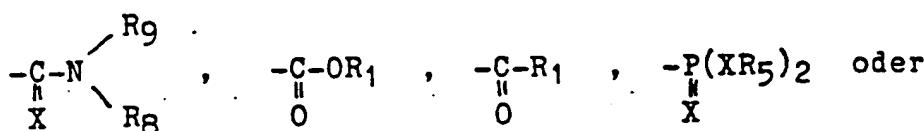
10 wobei der letztgenannte Rest für  $Z = S$  ausgenommen ist.

10  $R_5$  Wasserstoff oder ( $C_1$ - $C_4$ )Alkyl.

$R_6$  Wasserstoff, ( $C_1$ - $C_4$ )Alkyl oder zusammen mit  $R_4$  und dem diese Reste verbindenden Stickstoffatom einen 5-bis 7-gliedrigen Heterocyclus, der als Ringglieder ein oder zwei Reste der Gruppe -O-, -S-, -NR<sub>5</sub>- enthalten kann und bis zu 3-fach durch ( $C_1$ - $C_4$ )Alkyl substituiert sein kann;

15  $R_7$  Wasserstoff, ( $C_1$ - $C_4$ )Alkyl, Phenyl oder Benzyl, wobei der Phenylring jeweils bis zu dreifach substituiert sein kann durch Halogen, ( $C_1$ - $C_4$ )Alkyl, ( $C_1$ - $C_4$ )Alkoxy, ( $C_1$ - $C_4$ )Alkoxycarbonyl, -NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, -CN oder einen Rest der Formeln

20



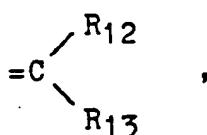
25



30  $R_8, R_9$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder ( $C_1$ - $C_4$ )Alkyl oder beide Reste  $R_8, R_9$  zusammen mit den sie verbindenden Stickstoffatom einen 5-bis 7-gliedrigen Heterocyclus, der als Ringglieder ein oder zwei Reste der Gruppe -O-, -SO-, -NR<sub>5</sub>- enthalten kann und der bis zu dreifach durch ( $C_1$ - $C_4$ )Alkyl, Hydroxy, ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkoxy, Phenyl oder Benzyl, die beide im Phenylring, vorzugsweise bis zu dreifach, durch ( $C_1$ - $C_4$ )Alkyl, ( $C_1$ - $C_4$ )Alkoxy, Halogen oder ( $C_1$ - $C_4$ )Alkoxycarbonyl substituiert sein können, substituiert sein kann,

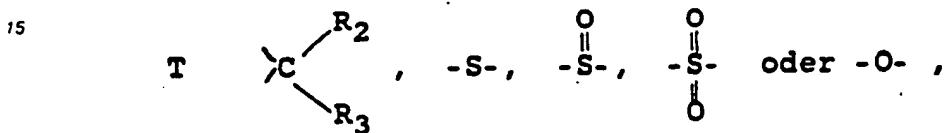
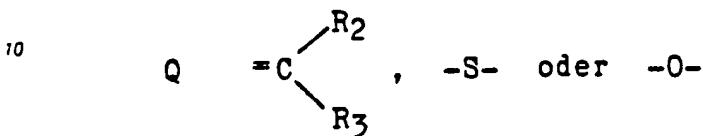
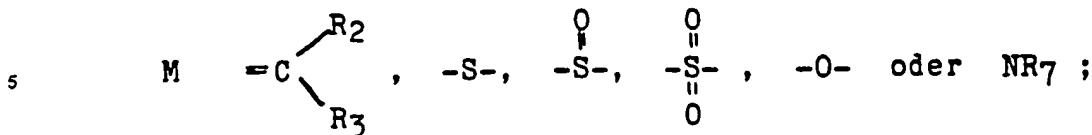
35  $R_{10}, R_{11}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, ( $C_1$ - $C_4$ )Alkyl, Phenyl oder Benzyl, die beide jeweils im Phenylring, vorzugsweise bis zu dreifach, substituiert sein können durch Halogen, ( $C_1$ - $C_4$ )Alkyl, ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkoxy, NO<sub>2</sub>, -CN, CF<sub>3</sub> oder ( $C_1$ - $C_4$ )Alkoxycarbonyl, oder  $R_{10}$  und  $R_{11}$  zusammen den Rest

40



50

55



20     X = O oder S

Y = O, S oder NH.

Z = O, S oder NR<sub>6</sub>.

m = 1, 2, 3 und

n = 1 oder 2 bedeuten.

25     mit der Maßgabe, daß, wenn Y = O, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = H und Q, T = CH<sub>2</sub> bedeuten, M nicht CH<sub>2</sub>, S, SO oder SO<sub>2</sub> sein darf.

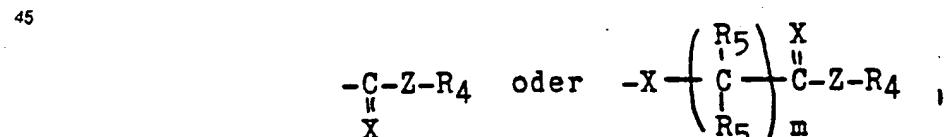
Die Verbindungen der Formel I können als reine Stereoisomere oder deren Gemische vorliegen. Alle diese Isomerenformen werden von der Erfindung erfaßt.

30     Die Salzbildung bei den Verbindungen der Formel I kann erfolgen, wenn R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> = Carboxy oder wenn ZR<sub>4</sub> = OH oder SH bedeutet. Als Salze kommen allgemein solche in Betracht, die in der Landwirtschaft einsetzbar sind. Hierzu zählen beispielsweise die Alkali-, Erdalkali-Salze insbesondere Na-, K-, Mg-, Ca-Salze, oder die Salze mit Ammonium, das ein-bis vierfach durch organische Reste, insbesondere Alkyl oder Hydroxyalkyl-Reste substituiert sein kann.

35     In der Definition von Formel I enthält Haloalkyl, Haloalkoxy, Haloalkenyloxy oder Haloalkinyloxy ein oder mehrere Halogenatome vorwiegend ein bis sechs F-, Cl- oder Br-Atome. Hierzu zählen beispielsweise die Reste -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>Cl, -CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>, -CF<sub>2</sub>CHFCI, -CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>CHFBr, -OCF<sub>3</sub>, -OCF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>, -OCF<sub>2</sub>CHFCI, -OCF<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>, -OCF<sub>2</sub>CHFBr, -OCF<sub>2</sub>CHF-CF<sub>3</sub>

40     Als heterocyclische Reste für die Gruppierung R<sub>6</sub>-N-R<sub>4</sub> oder R<sub>6</sub>-N-R<sub>9</sub> kommen insbesondere infrage Piperidin, Pyrrolidin, Morphin oder 2,6-Dimethylmorpholin.

45     Bevorzugt von den Verbindungen der Formel I sind solche Verbindungen bei denen Ar = Phenyl, das bis zu dreifach substituiert sein kann durch Fluor, Chlor oder Brom, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)Alkenyloxy, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)Alkinylloxy, Halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, Halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, -NHR<sub>1</sub>, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylthio, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylsulfonyl, NO<sub>2</sub> oder einen Rest der Formeln

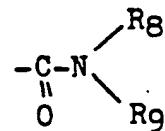


50

R<sub>1</sub> = Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy carbonyl

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy carbonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-aloxycarbonyl, Halogen(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aloxycarbonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Aloxycarbonyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aloxycarbonyl, -CN, Carboxy,

55

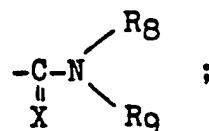


R<sub>4</sub> = (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, Halogen(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxyalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxycarbonyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl;

R<sub>5</sub> = H oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl,

R<sub>7</sub> = Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl,

10

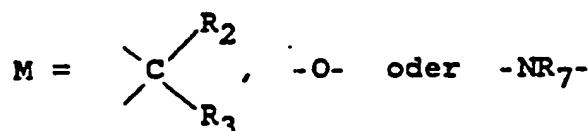


15

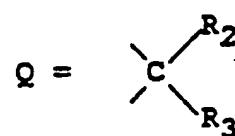
Phenyl oder Benzyl, die beide bis zu zweifach durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy, Halogen, NO<sub>2</sub>, oder -CF<sub>3</sub> substituiert sein können,

R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> = Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, zusammen mit den sie verbindenden N-Atom einem 6-gliedrigen gesättigten Heterocyclus

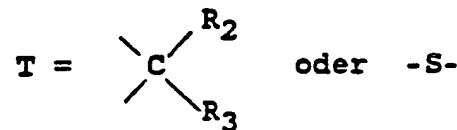
20



25



30



35

X = O oder S,

40 Y = O oder NH,

Z = O oder S und

m = 1 bedeuten.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche Verbindungen bei denen

Ar = Phenyl, das bis zu dreifach substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy,

45 Halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)Alkenyloxy, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)Alkinyloxy oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylothio,

R<sub>1</sub> = Wasserstoff oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl,

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl,

M = > CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> oder Sauerstoff,

Q, T = >CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> und

50 X, Y = Sauerstoff bedeuten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I)

oder deren Salze, dadurch gekennzeichnet, daß man

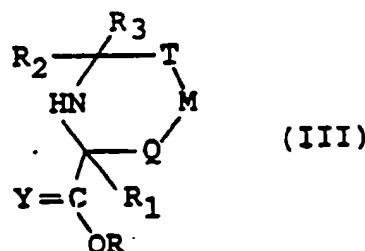
a) für Y = O, S eine Verbindung der Formel II mit einer Verbindung der Formel III,

55

5

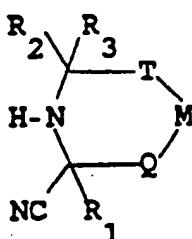


(II)



- 10 worin R = H oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl bedeutet, oder  
b) eine Verbindung der Formel II mit einem Amin der Formel IV umsetzt

15



20

oder

- c) für Y = O eine unter b) erhaltene Verbindung der Formel I hydrolysiert und die erhaltenen Verbindungen gegebenenfalls in ihre Salze überführt.

Bei der Verfahrensvariante a) erfolgt die Umsetzung für R = Alkyl in einem inerten organischen Lösungsmittel beispielsweise einem aromatischen Lösungsmittel wie Toluol, Chlorbenzol, einem halogenierten Kohlenwasserstoff wie Chloroform, einem Ether wie Di-isopropylether oder in Dimethylformamid, gegebenenfalls unter Basenkatalyse bei Temperaturen von 20 bis 120°C, vorzugsweise 60 bis 100°C. Als Basen werden vorzugsweise organische Basen beispielsweise organische Amine wie Triethylamin oder auch Pyridin eingesetzt.

Die Umsetzung für R = Wasserstoff kann auch in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt werden oder vorzugsweise im 2-Phasen-System Wasser/organisches Lösungsmittel. Besonders bevorzugt wird dabei die Arbeitsweise, bei der die Verbindung der Formel III mit einer anorganischen Base, beispielsweise einem Alkali- oder Erdalkalihydroxid, -carbonat oder -hydrogencarbonat wie Natriumhydroxyd oder auch Kaliumcarbonat, oder einer organischen Base beispielsweise einem organischen Amin wie Triethylamin in das Anion überführt wird.

Zu der Lösung des Anions in Wasser wird dann das Isocyanat bzw. Isothiocyanat der Formel II, gelöst in einem inerten organischen Lösungsmittel wie z.B. Toluol, Chlorbenzol, Chloroform unter kräftigem Rühren zugetropft.

Die wässrige Phase wird dann mit einer Säure, vorzugsweise mit einer Mineralsäure wie Salzsäure oder Schwefelsäure auf einen pH-Wert zwischen 1 und 3 gestellt und anschließend bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C weiter umgesetzt.

Bei Verfahrensvariante b) erfolgt die Umsetzung in einem inerten organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem aromatischen Lösungsmittel wie Toluol, Chlorbenzol, einem halogenierten Kohlenwasserstoff wie Chloroform oder in Dimethylformamid bei Temperaturen von 20 bis 120°C, vorzugsweise 60 bis 100°C.

Die Hydrolyse gemäß Verfahrensvariante c) erfolgt in Wasser, wässriger Mineralsäure gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen 20 und 120°C, vorzugsweise 60 und 100°C. Als organische Lösungsmittel kommen beispielsweise mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel wie aromatische Lösungsmittel (z.B. Toluol, Chlorbenzol) oder halogenierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Chloroform) in Betracht.

Die Verbindungen der Formel (II) sind bekannt oder lassen sich in Analogie zu bekannten Verfahren herstellen, s. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd VIII, S. 120 (1952), Houben-Weyl Bd IX, S. 875, 869 (1955).

55 Amine der Formel III sind teilweise bekannt. Sie lassen sich für Q, M, T = CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> und Q, T = CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> und M = NR<sub>2</sub> durch einfache katalytische Hydrierung der entsprechenden Pyridin- oder Pyrazin-Derivate erhalten. Amine der Formel III können auch aus Aminen der Formel IV durch Umwandlung der Nitrilgruppe nach üblichen Methoden, s. z.B. Org. Snyth. Coll. Vol. I, S. 321 (1941) oder Houben-Weyl Bd VIII, S. 536,

hergestellt werden.

Amine der allgemeinen Formel IV sind teilweise bekannt gemäß JP-A 3073-569 oder lassen sich in analoger Weise nach dem dort beschrieben Verfahren herstellen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit 5 gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Substanzen im Vorsaat-, Vorauflauf-oder Nachauflaufverfahren ausgebracht werden.

Beispielsweise können folgende Schadpflanzen bekämpft werden: Schadgräser wie Avena fatua, 10 Alopecurus sp., Lolium sp., Setaria sp., Digitaria sp., Sorghum halepense Echinochloa sp., Agropyron sp., Cynodon sp., Phalaris sp., dikotyle Pflanzen wie Lamium sp., Veronica sp., Galium sp., Stellaria sp., Matricaria sp., Papaver sp., Centauria sp., Amaranthus sp., Galinsoga sp., Mercurialis sp., Sida sp., Abutilon sp., Ambrosia sp., Xanthium sp., Cirsium sp., Artemisia sp., Rumex sp., Convolvulus sp., Ipomea sp., Sinapis sp..

15 Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert, oder dies Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis fünf Wochen vollkommen ab. Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstop ein, 20 und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit mehr oder weniger schnell ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig durch den Einsatz der neuen erfindungsgemäßen Mittel beseitigt werden kann.

Obgleich die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber 25 mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen wie z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Reis, Mais, Zuckerrübe, Baumwolle und Soja nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzen.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen wachstumsregulatorische Eigenschaften 30 bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeneigenen Stoffwechsel ein und können damit zur Ernteerleichterung wie z.B. durch Auslösen von Desikkation, Abszission und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Des Weiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch 35 verringert oder völlig verhindert werden kann.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren Wirkkomponenten, als Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, versprühbare Lösungen, Beizmittel, Stäubemittel, Dispersions, Granulate oder Mikrogranulate in den üblichen Zugereitungen angewendet werden.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem (den) Wirkstoff(en) 40 außer gegebenenfalls einem Verdünnungs- oder Inertstoff oder Netzmittel wie polyoxyethylierte Alkyliphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenylsulfonate und/oder Dispergierhilfsmittel wie ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsaures Natrium enthalten. Die Herstellung erfolgt in üblicher Weise, z.B. durch Mahlen und Vermischen der Komponenten.

Emulgierbare Konzentrate können z.B. durch Auflösen der Wirkstoffe in einem inerten organischen 45 Lösemittel wie Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt werden. Bei flüssigen Wirkstoffen kann der Lösemittelanteil auch ganz oder teilweise entfallen. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calciumsalze wie 50 Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Fettalkohol-Propylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyglykolether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxethylensorbitansäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel kann man durch Vermahlen der Wirkstoffe mit feinverteilten, festen Stoffen, z.B. Talkum, 55 natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophyllit oder Diatomenerde erhalten.

Granulate können entweder durch Verdünnen der Wirkstoffe auf adsorptionsfähiges, granulierte Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentrationen mittels Bindemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie

Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln -granuliert werden.

- In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-%
- 5 besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 0.05 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff(en), versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

- 10 Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösemittel, Füll-oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser. Staubförmige und granulierte Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

15 Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,005 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,01 und 2kg/ha.

- Auch Mischungen der Mischformulierungen mit anderen Wirkstoffen, wie z.B. Insektiziden, Akariziden,
- 20 Herbiziden, Düngemitteln, Wachstumsregulatoren oder Fungiziden sind gegebenenfalls möglich.

Die Erfindung wird durch nachstehende Beispiele erläutert.

#### A. Formulierungsbeispiele

- 25 Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gewichtsteile Wirkstoff und 90 Gewichtsteile Talcum oder Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

- Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile Wirkstoff, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gewichtsteil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz-und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

- Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile Wirkstoff mit 6 Gewichtsteilen Alkylphenolpolyglykolether (Triton X 207), 3 Gewichtsteilen Isotridecanolpolyglykolether (8 AeO) und 71 Gewichtsteilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 35 377 °C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gewichtsteilen Wirkstoff, 75 Gewichtsteilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gewichtsteilen oxethyliertes Nonylphenol (10 AeO) als Emulgator.

#### 40 Chemische Beispiele

##### Beispiel 1

- 45 8-(4-Chlor-3-ethoxycarbonyl-phenyl)-7.9-dioxo-1.8-diazabicyclo[4.3.0]nonan-2-carbonsäure-(1-ethoxycarbonyl-ethylester)

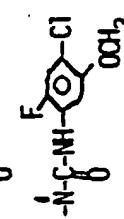
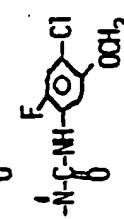
- 37.3 g (0.10 mol) Piperidin-2,6-bis-carbonsäure-bis(1-ethoxycarbonyl-ethyl-ester) wurden in 200 ml Toluol gelöst. Dazu wurden bei 20 - 30°C 22.6 g (0,10 mol) 4-Chlor-3-ethoxycarbonyl-phenylisocyanat, gelöst in 50 ml Toluol, zugetropft.
- 50 Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde noch 3 h bei 80 °C gerührt. Nach Abdestillieren des Lösemittels wurde der verbleibende Feststoff aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 39,5 g (82 % d. Th.) 8-(4-Chlor-3-ethoxycarbonyl-phenyl)-7.9-dioxo-1.8-diaza-bicyclo-[4.3.0]- nonan-2-carbonsäure-(1-ethoxycarbonyl-ethylester) in Form farbloser Kristalle mit Schmelzpunkt: 121 - 128°C.

55

##### Beispiel 2

Tabelle 1

| Bsp. | Ar  | X | Y | Q  | M   | T   | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub>                                   | R <sub>3</sub> | Fp (°C) |
|------|---|---|---|--|---|---|----------------|--|----------------|---------|
| 22   | 4-Cl-2F-5-0CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>   | 0 | 0 | -CH <sub>2</sub> -                               | -CH <sub>2</sub> -                                | -CH-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -H, H | -H             | Sirup  |                |         |
| 23   | "   | 0 | 0 | -CH <sub>2</sub> -                               | -CH-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -CH <sub>2</sub> -                                      | -H             | -CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | -H             | Glas    |
| 24   | 2,4 -F <sub>2</sub> -5-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -                   | 0 | 0 | -CH <sub>2</sub> -                               | -CH <sub>2</sub> -                                | -CH <sub>2</sub> -                                      | -H             | -CH <sub>3</sub>                                 | -H             | Sirup   |
| 25   | 4-Br-3-CO <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>                                | 0 | 0 | -CH <sub>2</sub> -                               | -CH <sub>2</sub> -                                | -CH <sub>2</sub> -                                      | -H             | -CH <sub>3</sub>                                 | -H             | Sirup   |
| 26   | 4-Cl-3-0O <sub>2</sub> OH(OH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> | 0 | 0 | -CH <sub>2</sub> -                               | -CH <sub>2</sub> -                                | -CH-OH-OH <sub>2</sub> -H                               | -H             | -H   | -H             | Glas    |
| 27   | 4-Cl-3-0O <sub>2</sub> OH(OH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 0 | 0 | -CH-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>              | -CH <sub>2</sub> -                                | -CH <sub>2</sub> -                                      | -H             | -H   | -H             | Glas    |
| 28   | 4-Cl-2F-5-0O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>                                  | 0 | 0 | -CH <sub>2</sub> -                               | -CH <sub>2</sub> -                                | -CH <sub>2</sub> -                                      | -H             | -CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 | -H             | Sirup   |
| 29   | 3-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -4-0C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>        | 0 | 0 | -CH <sub>2</sub> -                               | -CH <sub>2</sub> -                                | -CH <sub>2</sub> -                                      | -H             | -CH <sub>3</sub>                                 | -H             | Sirup   |
| 30   | 3-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -4-0CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>      | 0 | 0 | -CH <sub>2</sub> -                               | -CH <sub>2</sub> -                                | -CH <sub>2</sub> -                                      | -H             | -CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> | -H             | Glas    |
| 31   | 2F-4-0O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> -5-0OH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>                                  | 0 | 0 | -CH <sub>2</sub> -                               | -CH <sub>2</sub> -                                | -CH <sub>2</sub> -                                      | -H             | -CH <sub>3</sub>                                 | -H             | 01      |
| 32   | 4-Cl-2-F-5-0CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>  | S | 0 | -CH <sub>2</sub> -                               | -CH <sub>2</sub> -                                | -CH <sub>2</sub> -                                      | -H             | -CH <sub>3</sub>                                 | -H             | Harz    |
| 33   | "   | S | 0 | -CH <sub>2</sub> -                               | -CH <sub>2</sub> -                                | -CH <sub>2</sub> -                                      | -H             | -CH <sub>5</sub>                                 | -H             | Harz    |
| 34   | "   | S | 0 | -CH-O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -CH <sub>2</sub>                                  | -CH <sub>2</sub>  | -H             | -H   | -H             | Harz    |
| 35   | "   | S | 0 | -CH <sub>2</sub> -                               | -CH-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>2</sub> -                                      | -H             | -H   | -H             | Glas    |
|      |   |   |   |  |   |   |                |  |                | ...     |

| Bsp. | Ar  | x | y | q  | M  | T  | R <sub>1</sub>     | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub>                                    | Fp (°C) |
|------|---|---|---|--|--|--|--------------------|----------------|---|---------|
| 36   | 4-Cl-2-F-5-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>  | S | 0 | -CH <sub>2</sub> -   | -CH <sub>2</sub> -   | -CH <sub>2</sub> -   | -CH <sub>2</sub> - | -H             | -CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | Glas    |
| 37   | "   | S | 0 | -CH <sub>2</sub> -   | -CH <sub>2</sub> -   | -CH <sub>2</sub> -   | -CH <sub>2</sub> - | -H             | -CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> OH <sub>3</sub> | Sirup   |
| 38   | 4-Br-3-O <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>                                  | S | 0 | -CH <sub>2</sub> -   | -CH <sub>2</sub> -   | -CH <sub>2</sub> -   | -CH <sub>2</sub> - | -H             | -CH <sub>3</sub>                                  | Harz    |
| 39   | 4-Cl-3-O <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OCH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | S | 0 | -CH <sub>2</sub> -   | -CH <sub>2</sub> -   | -CH <sub>2</sub> -   | -CH <sub>2</sub> - | -H             | -CH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | Sirup   |
| 40   | 4-Cl-2-F-5-OCH <sub>2</sub> C=O-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>   | 0 | 0 | -CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -NH-   | -NH-   | -CH <sub>2</sub> - | -H             | -H  | Harz    |
| 41   | 4-Cl-2-F-5-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>  | 0 | 0 | -CH <sub>2</sub> -   | -N-CH <sub>3</sub>   | -N-CH <sub>3</sub>   | -CH <sub>2</sub> - | -H             | -H  | Harz    |
| 42   | 4-Cl-2-F-5-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>  | 0 | 0 | -CH <sub>2</sub> -   | -N-C(=O)OCH <sub>3</sub>   | -N-C(=O)OCH <sub>3</sub>   | -CH <sub>2</sub> - | -H             | -H  | Glas    |
| 43   | 4-Cl-2-F-5-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>  | 0 | 0 | >CH-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | -N-F-  -Cl | -N-F-  -Cl | -CH <sub>2</sub> - | -H             | -H  | Glas    |
| 44   | "   | 0 | 0 | -CH <sub>2</sub> -   | -N-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | -N-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | -CH <sub>2</sub> - | -H             | -H  | Sirup   |
| 45   | "   | 0 | 0 | -CH <sub>2</sub> -   | -N-F-CH <sub>3</sub>   | -N-F-CH <sub>3</sub>   | -CH <sub>2</sub> - | -H             | -H  | Harz    |
| 46   | "   | 0 | 0 | -CH-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | -N-CH <sub>3</sub>   | -N-CH <sub>3</sub>   | -CH <sub>2</sub> - | -H             | -H  | Harz    |
| 47   | "   | 0 | 0 | -CH-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | -N-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | -N-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | -CH <sub>2</sub> - | -H             | -H  | Harz    |

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

| Bsp. | Ar  | X Y Q |   |   | M                                  | T                   | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub>   | R <sub>3</sub> | Fp (°C) |
|------|---|-------|---|---|------------------------------------|---------------------|----------------|------------------|----------------|---------|
|      |   | X     | Y | Q   |                                    |                     |                |                  |                |         |
| 48   | -4-Br-5-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>                    | 0     | 0 | -OH-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -NH                                | -CH <sub>2</sub> -  | -H             | -H               | -H             | Harz    |
| 49   | 4-C1-5-OH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | 0     | 0 | -CH-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -N-CH <sub>3</sub>                 | -CH <sub>2</sub> -  | -H             | -H               | -H             | Harz    |
| 50   | 4-C1-2-F-5-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>  | S     | 0 | -CH-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -NH                                | -CH <sub>2</sub> -  | -H             | -H               | -H             | Glas    |
| 51   | "   | S     | 0 | -CH <sub>2</sub> -                                | -N-CH <sub>3</sub>                 | -CH <sub>2</sub> -  | -H             | -H               | -H             | Sirup   |
| 52   | "   | S     | 0 | -CH-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -N-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | -CH <sub>2</sub> -  | -H             | -H               | -H             | Harz    |
| 53   | "   | S     | 0 | -CH <sub>2</sub> -                                | -N-S-CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>2</sub> -  | -H             | -H               | -H             | Harz    |
| 54   | "   | 0     | 0 | -CH <sub>2</sub> -                                | -O-                                | -CH <sub>2</sub> -  | -H             | -H               | -H             | Sirup   |
| 55   | 4-C1-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 0     | 0 | -CH <sub>2</sub> -                                | -O-                                | -CH <sub>2</sub> -  | -H             | -H               | -H             | 121-125 |
| 56   | 4-Br-3-OH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>                                  | 0     | 0 | -CH <sub>2</sub> -                                | -O-                                | -CH <sub>2</sub> -  | -H             | -H               | -H             | Sirup   |
| 57   | 4-C1-3-OH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | 0     | 0 | -OH <sub>2</sub> -                                | -O-                                | -OH <sub>2</sub> -  | -H             | -H               | -H             | Harz    |
| 58   | 4-C1-2-F-5-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>  | S     | 0 | -CH <sub>2</sub>                                  | -O-                                | -CH <sub>2</sub>    | -H             | -H               | -H             | 97-102  |
| 59   | "   | S     | 0 | -CH-CH <sub>3</sub>                               | -O-                                | -CH-CH <sub>3</sub> | -H             | -H               | -H             | Glas    |
| 60   | 4-C1-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 0     | 0 | -CH <sub>2</sub> -                                | -S-                                | -CH <sub>2</sub> -  | -H             | -CH <sub>3</sub> | -H             | Sirup   |

| Bsp. | Ar  | x | y  | q                   | M                   | T                      | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | Fp (°C) |
|------|---|---|----|---------------------|---------------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| 61   | 4-Cl-2-F-5-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>  | 0 | 0  | -CH-CH <sub>3</sub> | -S-                 | -CH-CH <sub>3</sub> \H | -H             | -H             | -H             | Harz    |
| 62   | "   | S | 0  | -CH-CH <sub>3</sub> | -S-                 | -CH-CH <sub>3</sub> \H | -H             | -H             | -H             | Harz    |
| 63   | "   | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -     | -H             | -H             | -H             | 48-53   |
| 64   | 4-Br-2F-5-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>   | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -     | -H             | -H             | -H             | 75-80   |
| 65   | 4-Cl-3-NO <sub>2</sub> O(CH <sub>3</sub> )OOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>              | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -     | -H             | -H             | -H             | Sirup   |
| 66   | 3-5-Cl <sub>2</sub> -4-CF <sub>3</sub> CHFCF <sub>2</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>                            | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -     | -H             | -H             | -H             | 102-106 |
| 67   | 4-Cl-2-F-5-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>  | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -CH-CH <sub>3</sub> | -CH <sub>2</sub> -     | -H             | -H             | -H             | Glas    |
| 68   | "   | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -0-                 | -CH <sub>2</sub> -     | -H             | -H             | -H             | 142-147 |
| 69   | 4-Cl-2F-5-OCH <sub>2</sub> C≡CH-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>   | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -     | -H             | -H             | -H             | 112-116 |
| 70   | 4-Cl-2F-5-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>   | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -0-                 | -CH <sub>2</sub> -     | -H             | -H             | -H             | Glas    |
| 71   | 4-Br-3-CO <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>                               | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -     | -H             | -H             | -H             | 86-90   |
| 72   | 4-Cl-2-F-5-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>                               | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -0-                 | -CH <sub>2</sub> -     | -H             | -H             | -H             | Glas    |
| 73   | 4-OCH <sub>3</sub> -3-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>                    | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -     | -H             | -H             | -H             | Harz    |
| 74   | 4-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -3-OO <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -     | -H             | -H             | -H             | Harz    |

| Bsp. | Ar   | X | Y  | Q                   | M                                | T                   | R <sub>1</sub>   | R <sub>2</sub>   | R <sub>3</sub> | Fp (°C) |
|------|--|---|----|---------------------|----------------------------------|---------------------|------------------|------------------|----------------|---------|
| 75   | 4-00H <sub>2</sub> O <sup>2</sup> F <sub>3</sub> -3-00C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -0-                              | -CH <sub>2</sub> -  | -H               | -H               | -H             | Harz    |
| 76   | 4-C1-2-F-5-0CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>   | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -CH-CH <sub>3</sub>              | -CH <sub>2</sub> -  | -H               | -H               | -H             | Glass   |
| 77   | "  | 0 | NH | -CH-CH <sub>3</sub> | -CH <sub>2</sub> -               | -CH-CH <sub>3</sub> | -H               | -H               | -H             | Glass   |
| 78   | "  | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -               | -CH <sub>2</sub> -  | OH <sub>3</sub>  | -CH <sub>3</sub> | -H             | Sirup   |
| 79   | "  | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -CH-CH <sub>3</sub>              | -CH <sub>2</sub>    | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | -H             | Sirup   |
| 80   | "  | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -0-                              | -CH <sub>2</sub> -  | -OH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | -H             | Harz    |
| 81   | "  | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -NH-                             | -CH <sub>2</sub> -  | -H               | -H               | -H             | Harz    |
| 82   | "  | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -N-CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>2</sub> -  | -H               | -H               | -H             | Sirup   |
| 83   | "  | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | -CH <sub>2</sub> -  | -H               | -H               | -H             | Harz    |
| 84   | "  | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | -CH <sub>2</sub> -  | -H               | -H               | -H             | Harz    |
| 85   | "  | 0 | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -N-P=O                           | -CH <sub>2</sub> -  | -H               | -H               | -H             | Glass   |
| 86   | "  | S | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -CH-CH <sub>3</sub>              | -CH <sub>2</sub> -  | -H               | -H               | -H             | Glass   |
| 87   | 4-C1-2-F-5-00H <sub>2</sub> C=CH-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>   | S | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -               | -CH <sub>2</sub> -  | -H               | -H               | -H             | Glass   |
| 88   | 4-C1-2-F-5-0CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>                                       | S | NH | -CH-CH <sub>3</sub> | -CH <sub>2</sub> -               | -CH-CH <sub>3</sub> | -H               | -H               | -H             | Harz    |

| Bsp. | Ar  | x | y  | q                   | M   | T                   | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | Fp (°C) |
|------|---|---|----|---------------------|---|---------------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| 89   | 4-C1-2-F-5-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  | S | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -0-   | -CH <sub>2</sub> -  | -H             | -H             | -H             | Glas    |
| 90   | "   | S | NH | -CH-CH <sub>3</sub> | -0-   | -CH-CH <sub>3</sub> | -H             | -H             | -H             | Glas    |
| 91   | "   | S | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -S-   | -CH <sub>2</sub> -  | -H             | -H             | -H             | Sirup   |
| 92   | "   | S | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -CH <sub>2</sub> -  | -H             | -H             | -H             | Sirup   |
| 93   | "   | S | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -NH-  | -CH <sub>2</sub> -  | -H             | H              | -H             | Harz    |
| 94   | "   | S | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -N-CH <sub>3</sub>  | -CH <sub>2</sub> -  | -H             | -H             | -H             | Harz    |
| 95   | "   | S | NH | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -S-                 | -H             | -H             | -H             | Harz    |
| 96   | "   | S | O  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -S-                 | -H             | -H             | -H             | Harz    |
| 97   | 4-Br-2-F-5-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>  | S | O  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -S-                 | -H             | -H             | -H             | Harz    |
| 98   | 4-Br-2F-5-OCH <sub>2</sub> C≡CH-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>   | 0 | 0  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -S-                 | -H             | -H             | -H             | Harz    |
| 99   | 4-C1-2F-5OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>  | 0 | 0  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -S-                 | -H             | -H             | -H             | Harz    |
| 100  | 4-C1-2F-5-OCH <sub>2</sub> C≡CH-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>   | S | O  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -S-                 | -H             | -H             | -H             | Sirup   |
| 101  | 4-Br-5-CO <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>                                 | S | O  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -S-                 | -H             | -H             | -H             | Harz    |
| 102  | 4-C1-5-CO <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | 0 | O  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -S-                 | -H             | -H             | -H             | Harz    |
| 103  | 4-OH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> -3-OOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>                     | 0 | O  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -S-                 | -H             | -H             | -H             | Harz    |
| 104  | 2,4-F <sub>2</sub> -5-OOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>                                    | 0 | O  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -S-                 | -H             | -H             | -H             | Sirup   |
| 105  | 4-OCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -3-OOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>                     | S | O  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -S-                 | -H             | -H             | -H             | Sirup   |
| 106  | 4-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -3-CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>      | 0 | O  | -CH <sub>2</sub> -  | -CH <sub>2</sub> -  | -S-                 | -H             | -H             | -H             | Harz    |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**